

PCT/JP 2004/008081  
03. 6. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

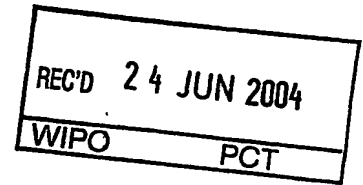
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 6 2 0 6 6  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 6 2 0 6 6 ]

出 願 人  
Applicant(s): 花王株式会社

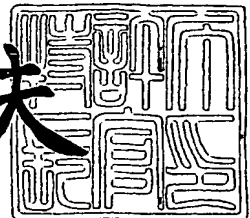


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 4 8 7 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 103K0079

【提出日】 平成15年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C069/30

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 沢田 広樹

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 橋本 二郎

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 美納 晴也

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 前田 利次

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100087642

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 聡

    【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076680

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 200747

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 モノグリセライド含有組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グリセリンと、脂肪酸及びグリセリンエステルから選ばれる少なくとも 1 種のアシル基を有する化合物とを反応させてモノグリセライド含有組成物を製造する方法であって、グリセリンと脂肪酸との反応で脂肪酸基準の反応率が 90% 以上に達した後、あるいはグリセリンとグリセリンエステルとのエステル交換反応の際に、反応系内の水分量を 500～5000 ppm に保持する工程を有する、モノグリセライド含有組成物の製造方法。

【請求項 2】 アシル基を有する化合物のアシル基 1 モルに対し、グリセリンを 1 モル以上用いて反応させる、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 アシル基を有する化合物のアシル基の炭素数が 12～30 である、請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 反応温度が 180～270℃である、請求項 1～3 いずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 GPC 分析によって求めたモノグリセライド含有組成物中のモノグリセライド含量が 55 面積% 以上である、請求項 1～4 いずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、モノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

化粧品、食品、工業用の乳化剤あるいは潤滑油の油性剤等として広く使用されているモノグリセライドは、グリセリンと脂肪酸とのエステル化反応、あるいはグリセリンと油脂とのエステル交換反応により製造される。これらの反応は、無触媒又は触媒存在下で行われるが、一般に、グリセリン、モノグリセライド、ジ

グリセライド及びトリグリセライドの混合物が生じる。反応系は、通常、不均一系で、生成するモノグリセライド量は、脂肪酸相あるいは生成エステル相へのグリセリンの溶解度に影響されるため、単純に仕込みのグリセリン量を増やしてもモノグリセライド含量を上げることはできない。このため、より性能の高い、すなわち、高純度のモノグリセライドを得たい場合には、分子蒸留による精製が行われる。

#### 【0003】

特許文献1及び特許文献2には、5～15%の含水グリセリンを用いて、無触媒で油脂とのエステル交換反応を促進させる方法が開示されているが、水分量を保持するために系が加圧系になることの他、未反応の脂肪酸がかなりの量残存するという問題がある。

#### 【0004】

また、特許文献3には、Na等のアルカリ石鹸を触媒としたエステル交換反応によってグリセリンと油脂からモノグリセライドを製造する方法が開示されているが、反応後、未反応のグリセリンを蒸留で除く場合、逆反応によってモノグリセライド含量の低下が起こるのを押さえるために予め高温でアルカリ分を中和しなければならないということの他、濾過によっても分離できない中和塩が生成物中に残存するという問題がある。

#### 【0005】

そして、特許文献4には、グリセリン又はエチレングリコールと、脂肪酸又はグリセリンポリエステルを、鉄をはじめとする特定の遷移金属触媒の存在下に高温で反応させ、モノグリセライドを製造する方法が開示されているが、触媒の中和は必要でないものの、使用量が金属として80～1700ppmであることから、そのままでは不溶分が多くて使用し難く、また、グリセリンを蒸留で除く際にも逆反応によるモノグリセライド含量の低下が促進されることから、予め、冷却後、ろ過又はデカンテーションで触媒を分離しておかなければならないという問題がある。しかも、ろ過ではグリセリンが残存した状態では、ろ過速度が遅く、デカンテーションでは収率が悪いという問題がある。また、蒸留によって未反応グリセリンを除く場合には、再び加熱しなければならないという工程的にも好

ましくない点がある。

【0006】

【特許文献1】

米国特許第2474740号明細書

【特許文献2】

米国特許第2478354号明細書

【特許文献3】

米国特許第2206167号明細書

【特許文献4】

米国特許第2628967号明細書

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、分子蒸留器等の高価な濃縮装置や、特殊な高速回転攪拌剪断機を用いずに、グリセリンと、脂肪酸又はグリセリンエステルとから、モノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物を製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、グリセリンと、脂肪酸及びグリセリンエステルから選ばれる少なくとも1種のアシル基を有する化合物とを反応させてモノグリセライド含有組成物を製造する方法であって、グリセリンと脂肪酸との反応で脂肪酸基準の反応率が90%以上に達した後、あるいはグリセリンとグリセリンエステルとのエステル交換反応の際に、反応系内の水分量を500～5000ppmに保持する工程を有する、モノグリセライド含有組成物の製造方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるグリセリンとしては、特に限定されないが、純度95重量%以上のものが好ましい。

【0010】

本発明に用いられる、脂肪酸及びグリセリンエステルから選ばれるアシル基を有する化合物は、分岐鎖、直鎖、飽和、不飽和のいずれのアシル基を有するものでもよいが、本発明の効果がより明確になる観点から、アシル基の炭素数は12～30が好ましく、14～22がより好ましい。

#### 【0011】

本発明に用いられる脂肪酸の具体例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸等の単品脂肪酸、あるいは大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸等の混合脂肪酸が挙げられる。モノグリセライド含有組成物の取り扱い性に関わる低温流動性の観点から、ヨウ素価が80以上のものが好ましく、130以上のものがより好ましい。具体的は、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸が好ましい。

#### 【0012】

本発明に用いられるグリセリンエステルとしては、上記脂肪酸とグリセリンを構成成分とするトリエステル、ジエステル及びそれらの混合物が挙げられる。また、モノエステルが含まれていても構わない。

#### 【0013】

本発明において、グリセリンとアシル基を有する化合物との反応割合は、モノグリセライド含量の高いモノグリセライド含有組成物を得、また1バッチ当たりの生産性を上げる観点から、アシル基を有する化合物のアシル基1モルに対し、グリセリン1モル以上が好ましく、1～3モルが更に好ましく、1.5～3モルが特に好ましい。

#### 【0014】

本発明の方法は、グリセリンと脂肪酸との反応で脂肪酸基準の反応率（下記式（I）で表される）が90%以上に達した後、あるいはグリセリンとグリセリンエステルとのエステル交換反応の際に、モノグリセライド含量を高め、また遊離の脂肪酸量を低減させる観点から、反応系内の水分量を500～5000ppm、好ましくは600～4000ppm、さらに好ましくは1000～3000ppmに制御する工程を有する。本発明の方法における水分の果たす役割は明かで

はないが、グリセリンエステルを微量加水分解して脂肪酸を遊離させ、このものがエステル交換の触媒作用を果たしていると推定される。

#### 【0015】

##### 【数1】

$$\text{反応率(\%)} = \left( 1 - \frac{\text{未反応脂肪酸の重量}}{\text{仕込み脂肪酸の重量}} \right) \times 100 \quad (I)$$

#### 【0016】

水分量の制御は、水分計を使用して反応液の水分量を経時的に測定しながら、窒素等の不活性ガスを反応液中及び／又は反応液上部の空間部に導入し、反応槽への不活性ガスの導入量を調整することによって行うことができる。不活性ガスは、連続的にあるいは間欠的に供給するのがよい。また、グリセリンとグリセリンエステルのみの反応など、水が不足する反応の場合は、予め水を加え、必要に応じて、反応槽への窒素等の不活性ガス導入と組合せて系内の水分量を上記値に制御するのがよい。

#### 【0017】

本発明において、グリセリンとアシル基を有する化合物との反応の温度は、油層へのグリセリンの溶解度を向上させると共に、エステル化反応及びエステル交換反応速度を向上させる観点から180℃以上が好ましく、副生成物であるジグリセリンの生成を抑制する観点から270℃以下が好ましい。具体的には180～270℃が好ましく、さらに好ましくは200～260℃、最も好ましくは240～255℃である。反応時間は、高温での長時間の加熱は、グリセリンの縮合物であるジグリセリンの副生量が増えるので、温度との兼ね合いがあるものの、250℃以上では、12時間以下が好ましく、7時間以下がさらに好ましい。また、触媒は、使用してもしなくてもよいが、触媒除去が必須の用途には、工程簡略化の観点から無触媒で反応を行うことが好ましい。

#### 【0018】

本発明の方法で得られるモノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物は、そのまま使用することもできるが、グリセリンを除去しても良い。グリ



セリンを除去する場合には、反応後、減圧でグリセリンを留去し、必要に応じさらに減圧で水蒸気を供給して留去を行う。

#### 【0019】

本発明におけるモノグリセライド含量とは、GPC分析（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、下式(II)に従って求めたものをいい、モノグリセライド、ジグリセライド及びトリグリセライドの合計に対するモノグリセライドのGPC分析における面積割合を意味する。

#### 【0020】

##### 【数2】

$$\text{モノグリセライド含量(面積\%)} = \frac{\text{MG}}{[\text{MG} + \text{DG} + \text{TG}]} \times 100 \quad (\text{II})$$

#### 【0021】

[MG: GPCのモノグリセライド面積

DG: GPCのジグリセライド面積

TG: GPCのトリグリセライド面積]

本発明の方法により、モノグリセライド含量が55面積%以上という高含量のモノグリセライド含有組成物が得られる。生産性の観点から、モノグリセライド含量が75面積%までの高含量化ができる。具体的には、55～75面積%、更に60～75面積%のモノグリセライド含量の組成物を製造することができる。

#### 【0022】

##### 【実施例】

モノグリセライド含量はGPC分析により求めた。カラムとして東ソー（株）製のTSK gel G2000HXL及びTSK gel G1000HXLを直列に連結し、検出器としてRI（示差屈折率計）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を使用した。

#### 【0023】

##### 実施例1

攪拌機、脱水管—冷却管、温度計、窒素導入管付きの2 L四ツ口フラスコに、グリセリン480 g、トール油脂肪酸750 gを入れ〔グリセリン／脂肪酸（モル比）＝2.0〕、窒素をフラスコ内の液上空間部に100 mL／分流通しながら400 rpmで攪拌下、約1.5時間かけて250℃まで昇温した。250℃に達した後、その温度で6時間反応させた。酸価、水分量及びモノグリセライド含量を経時的に分析した結果、250℃到達時の脂肪酸基準の反応率は93%、脂肪酸基準の反応率が90%以上での水分量は700～2200 ppm、反応終了時の反応率は99%、モノグリセライド含量は61面積%であった。

#### 【0024】

##### 実施例 2

窒素を液中に30 mL／分吹き込む以外は実施例1と同様にして250℃で6時間反応を行った。250℃到達時の脂肪酸基準の反応率は93%、脂肪酸基準の反応率が90%以上での水分量は600～900 ppm、反応終了時の反応率は99%、モノグリセライド含量は60面積%であった。

#### 【0025】

##### 比較例 1

窒素を液中に100 mL／分吹き込む以外は実施例1と同様にして250℃で6時間反応を行った。250℃到達時の脂肪酸基準の反応率は94%、脂肪酸基準の反応率が90%以上での水分量は300～400 ppm、反応終了時の反応率は99%、モノグリセライド含量は54面積%であった。

#### 【0026】

##### 【発明の効果】

本発明の方法により、分子蒸留器等の高価な濃縮装置や、特殊な高速回転攪拌剪断機を用いずに、グリセリンと、脂肪酸又はグリセリンエステルとから、モノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物を容易に得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子蒸留器等の高価な濃縮装置や、特殊な高速回転攪拌剪断機を用いずに、グリセリンと、脂肪酸又はグリセリンエステルとから、モノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物を製造する方法の提供。

【解決手段】 グリセリンと、脂肪酸及びグリセリンエステルから選ばれる少なくとも1種のアシル基を有する化合物とを反応させてモノグリセライド含有組成物を製造する方法であって、グリセリンと脂肪酸との反応で脂肪酸基準の反応率が90%以上に達した後、あるいはグリセリンとグリセリンエステルとのエステル交換反応の際に、反応系内の水分量を500～5000ppmに保持する工程を有する、モノグリセライド含有組成物の製造方法。

【選択図】 なし

特願2003-162066

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社